

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 07 OCT 2003
 PCT/EP03/10550

REC'D 07 OCT 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
 einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 57 215.1

Anmeldetag: 07. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Lurgi AG, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Verbesserung der
 Langzeitstabilität von Biodiesel

IPC: C11 C, C 11 B

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. August 2003
 Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Romus

5 Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren für die Herstellung von verbessertem Biodiesel aus Fetten und Ölen, insbesondere aus Ölsaaten, aus denen das Öl durch Pressen oder durch Lösemittlextraktion gewonnen wurde, sowie aus Altfett (yellow grease).

15 Bekannt ist, dass Biodiesel durch Umesterung von nativen Glycerinestern, in Europa vor allem aus Rapsöl, mit Methanol unter Einsatz von entweder sauren (p-Toluolsulfonsäure) oder basischen Katalysatoren, wie zum Beispiel KOH, NaOH oder Natriummethylat gewonnen wird. Dabei kommen sowohl Batch-Verfahren als auch kontinuierliche Verfahren zum Einsatz.

20 Die zur Gewinnung von Biodiesel eingesetzten pflanzlichen und tierischen Rohöle enthalten stets einen Anteil an freien Fettsäuren und Schleimstoffen, die bei der basenkatalysierten Umesterung zu einem höheren Katalysatorverbrauch durch Verseifung der freien Fettsäuren führen, welche dann über die Glycerin-

25 phase ausgetragen werden. Die Schleimstoffe im Rohöl führen bei der direkten Umesterung zu stabilen Emulsionen, die die Trennung von Ester- und Glycerinphase negativ beeinflussen. Daher werden vorzugsweise entsäuerte und entschleimte Öle mit einem Gehalt an freien Fettsäuren < 0,1% und einem Phosphorgehalt < 20 ppm für die Produktion von Biodiesel eingesetzt. Ein für die

30 Umsetzung eines pflanzlichen oder tierischen Öls oder Fettes mit Methanol oder Ethanol und einem alkalischen Katalysator besonders geeignetes Verfahren ist in der deutschen Patentanmeldung DE 41 23 928 beschrieben, bei dem man mit mindestens zwei Umsetzungstufen arbeitet, wobei jede Umsetzungstufe einen Mischreaktor und einen Abscheider zur Abtrennung einer leichten, esterreichen Phase von einer schweren glycerinreichen Phase aufweist.

35

5 Nach erfolgter Umesterung werden dem Rohmethylester in weiteren Verfahrensschritten die Restglyceride und das gelöste Glycerin sowie die Salze und die zu Seifen umgesetzten Fettsäuren entzogen. Hierzu wird der Rohmethylester einer Säurebehandlung und anschließender Wasserwäsche mittels des Einsatzes von Zentrifugen, Rührkesseln oder Waschkolonnen mit Gegenstrom-

10 prinzip unterworfen. Der so gewonnene Fettsäremethylester entspricht normalerweise den Anforderungen der Biodieselnorm.

Allerdings hat es sich gezeigt, dass es in Abhängigkeit vom eingesetzten Fett oder Öl bei der Lagerung des blanken Biodiesels nach Waschung und Trocknung, der die analytischen Kriterien der Biodieselnorm erfüllt, zu einer nachträglichen Ausflockung kommen kann, unabhängig davon, ob der Biodiesel nach der Trocknung zusätzlich filtriert oder zentrifugiert wurde. Diese Ausflockungen bestehen zu 97% aus organischem Material mit einem Ascheanteil von 3%, der sich aus ein- oder mehrwertigen Kationen, Schwefel- und Phosphorverbindungen zusammensetzt. Diese Ausflockungen können die Verwendbarkeit des Biodiesels als Kraftstoff nachhaltig stören, weil sie schnell zu Verstopfungen der Kraftstofffilter führen. Es ist deshalb für die technische Brauchbarkeit des Biodiesels eine entscheidende Voraussetzung, dass auch bei längerer Lagerung das Auftreten von Ausflockungen mit Sicherheit verhindert wird.

25 Nachdem herausgefunden worden ist, dass das Entstehen von Ausflockungen auf Kondensations- oder Kristallisationskeimen wie Phosphatiden und ionischen Komplexen organischer- oder anorganischer Natur beruhen, die im herkömmlich hergestellten Biodiesel stets enthalten sind, stellte sich die Aufgabe, diese 30 Kristallisations- oder Kondensationskeime bei der Waschung des Rohmethylesters so deutlich zu senken, dass eine nachträgliche Ausflockung im getrockneten Ester bei der Lagerung nicht mehr zu beobachten ist.

Die Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel, bei dem der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öles mit Methanol gebildete Rohmethylester mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem

5 Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschließend getrocknet wird.

10 Zweckmäßigerweise erfolgt die Nachbehandlung des Biodiesels bei Temperaturen zwischen 25 und 60°C unter Verwendung eines mechanischen Intensiv-Vermischers.

15 Als starke Säuren werden erfindungsgemäß vor allem Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und als Komplexbildner EDTA oder Zitronensäure eingesetzt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die aus dem blanken Biodiesel nachträglich ausfallenden Flocken organischer Natur sind und aus Stoffen bestehen, die normalerweise im Fettsäuremethylester, also dem Biodiesel, gelöst sind. Es kann sich hierbei um Salze langkettiger Fettsäuren, Wachse oder Restschleimstoffe handeln. Diese gelösten Verbindungen sind nach erfolgter Umesterung durch Einsatz von Zentrifugen oder Filtern bei der Aufarbeitung des Rohbiodiesels mechanisch nicht mehr abtrennbar. Auch eine Waschung des Rohmethylesters mit Zentrifugen oder Waschkolonnen vermag diese gelösten und in so geringen Mengen vorliegenden organischen Verbindungen, dass sie analytisch kaum mehr nachweisbar sind, nicht mit Sicherheit aus der Esterphase in die Waschwasserphase zu überführen. Erst bei Anwesenheit eines „Kristallisationskeimes“, an den sich die gelösten und im Ester feinst verteilten Verbindungen anlagern können, kommt es in Abhängigkeit von der Zeit zu einer sichtbaren Flockenbildung.

35 Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel kann es also nicht sein, die sich anlagernden, in der Esterphase echt gelösten organischen Verbindungen zu entfernen, sondern die Spuren an „Kristallisationskeimen“ zu beseitigen. Dies können ein- oder mehrwertige Kationen, Restseifen von Fettsäuren mit mehrwertigen Kationen, Komplexe aus an- und organischen Verbindungen oder Phosphatide, also Schleimstoffe, sein.

- 5 Erreicht wird die Entfernung der Kristallisationskeime einerseits durch eine Intensivierung des Waschprozesses und andererseits durch eine zusätzliche Hydrophilisierung der Kristallisationskeime, um diese bei der nachfolgenden Wasserwäsche besser aus der organischen Esterphase abtrennbar zu machen und zugleich auch eine intensivere Spaltung der langkettigen Kalzium- und
- 10 Magnesiumseifen sowie eine sichere Entfernung der Eisenverbindungen zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das beigefügte Bild 1 im einzelnen näher erläutert:

15

Der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öles oder eines Altöles (yellow grease) mit Methanol gebildete Rohester liegt zunächst im Gemisch mit dem abgespaltenen Glycerin vor. Dieses Gemisch enthält als Verunreinigungen noch nicht umgesetztes Methanol, Seifen, freies Glycerin, Mono- und Diglyceride, Reste von alkalischem Katalysator (zum Beispiel Natrium-methylat) sowie Rest-Phosphatide (Schleimstoffe) und organische und anorganische Eisenverbindungen aus dem eingesetzten Fett oder Öl. Im Settler 2 wird die das Glycerin und Restkatalysator enthaltende schwere Phase abgetrennt und in den zur Umesterung eingesetzten Reaktor 1 zurückgeführt.

25

Die Rohesterphase dagegen wird zur Spaltung der Seifen mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem Komplexbildner wie zum Beispiel Zitronensäure oder EDTA einer Intensiv-Vermischungsapparatur (Ultraturax-Inline-Mischer) zugeführt. Bei einem Energieeintrag von 0,002 kW/kg Rohester wird in der speziellen Mischkammer des Inline-Mischers bei etwa 50°C aus der Ester- und aus der Säurephase eine Feinemulsion hergestellt, die dem Settler 3 zugeführt wird.

35

Nach einer Verweilzeit von ca. 30 Minuten trennt sich eine schwere Phase aus dem Ester ab und die Emulsion bricht. Zwischen der Esterphase und der schweren Phase bildet sich eine stabile Interphase aus, die selbst bei Einsatz einer technischen Zentrifuge nicht in die schwere Phase abtrennbar ist.

5

Der so vorgereinigte Ester wird dann einer anschließenden Wasserwäsche zugeführt. Diese Wasserwäsche kann in einem Rührkessel oder einer Zentrifuge oder in einer Waschkolonne mit Gegenstromprinzip erfolgen. Ganz besonders bewährt hat sich allerdings eine Intensivwäsche mit dem Ultraturax-Inline-

10 Mischer.

Der so gewonnene, gereinigte Biodiesel ist praktisch von allen Kondensations- und Kristallisierungskeimen sowie Schleimstoffen und Eisenverbindungen befreit und hat eine so hervorragende Langzeitstabilität, dass auch nach Trocknen des Biodiesels zur Entfernung der restlichen Wasserspuren bei Langzeitlagerung-

15 keinerlei Trübung oder Flockenbildung eintritt.

Überraschend ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren außerdem, dass der Einsatz eines Intensivmischers in kürzester Zeit zu einer Spaltung der Seifen durch starke Säuren führt, und dass außerdem in Gegenwart von starker Säure,

20 Alkohol und Wasser die noch im Ester befindlichen Phosphatide und Eisenverbindungen aus der organischen Phase herausgelöst und in die schwere, wässrige Phase und in die Interphase überführt werden. Zur Abtrennung dieser Verunreinigungen hat sich die Kombination eines Intensivmischers mit nachgeschaltetem Settler hervorragend bewährt, während beim Einsatz einer Zentrifuge die phosphatidhaltige Interschicht nicht sicher vom Ester abtrennbar war.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es somit in äußerst einfacher Weise, die Langzeitstabilität von Biodiesel erheblich zu erhöhen, so dass Trübungen und Flockenbildungen, gänzlich vermieden werden können und damit

30 die beim Einsatz von Biodiesel bisher äußerst störende Verstopfung von Poren und Filtern unterbunden werden kann.

5 Patentansprüche:

10 1. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öles mit Methanol gebildete Rohmethylester mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen uns anschließend getrocknet wird.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung des Biodiesels mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem Komplexbildner bei Temperaturen zwischen 25 und 60°C erfolgt.

20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Biodiesels in einem mechanischen Intensiv-

25 25 Vermischer erfolgt.

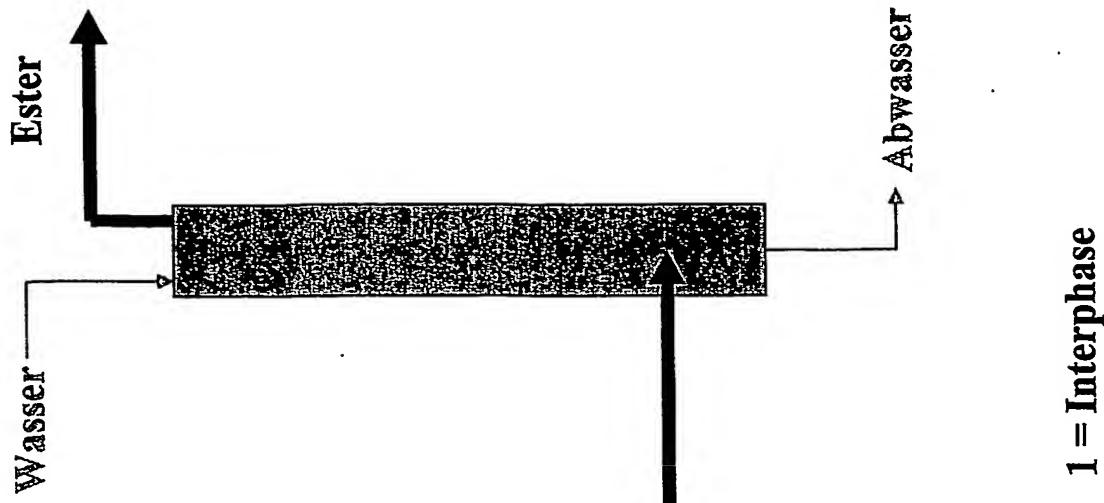
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als starke Säure Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure und als Komplexbildner EDTA oder Zitronensäure eingesetzt

30 werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserwäsche des Biodiesels in einer Waschkolonne nach dem Gegenstromprinzip oder mittels eines mechanischen Intensiv-Vermischers erfolgt.

Bild 1

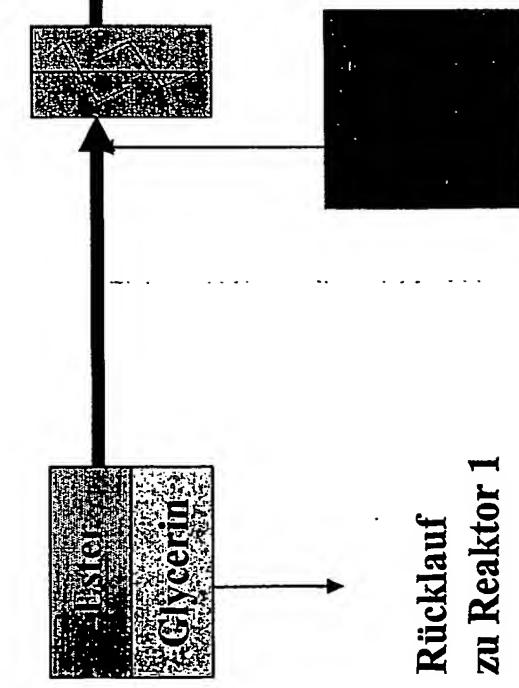
Waschkolonne



1 = Interphase
2 = Schwere Phase

Settler 2
Ultra-Turrax
Inline Mischer

Settler 3
Ester



BEST AVAILABLE COPY

5 Lurgi AG
Abteilung Patente, A-VRP
Lurgiallee 5
10 60295 Frankfurt am Main

15 Zusammenfassung:

Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel

20 Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel beschrieben, bei dem der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öls mit Methanol gebildete Rohester mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte
25 Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschließend getrocknet wird.